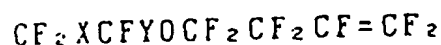


EUROPEAN PATENT OFFICE

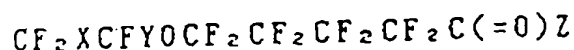
Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02311438
PUBLICATION DATE : 27-12-90

APPLICATION DATE : 24-05-89
APPLICATION NUMBER : 01128681

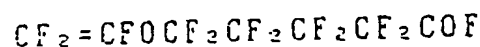


APPLICANT : ASAHI GLASS CO LTD;



INVENTOR : KANEKO ISAMU;

INT.CL. : C07C 43/17 C07C 41/22 C07C 41/24



TITLE : NOVEL FLUORINE-CONTAINING
COMPOUND, ITS PRODUCTION AND
USE

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound of formula I (X and Y are each halogen except F).

EXAMPLE: 1,2 dichloro-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-decafluoro-3-oxa-heptene.

USE: Useful as a precursor of a monomer having two kinds of double bond differing in reactivity from each other.

PREPARATION: The objective compound of the formula I can be obtained by thermal decomposition of a compound of formula II (Z is F or OM; M is K or Na). Specifically, perfluoroglutaryl fluoride is reacted with hexafluoropropylene oxide followed by vapor pyrolysis to make a partial thermal decomposition to form a compound of formula III. The double bond in this compound is then protected with a halogen followed by further thermal decomposition, thus obtaining the objective compound of the formula I.

10/084,506

L66 ANSWER 3 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1991:206552 CAPLUS

DN 114:206552

TI Preparation of perhalo(ethyl 3-butenyl ethers) as intermediates for perfluoro(vinyl 3-butenyl ether)

IN Oharu, Kazuya; Kaneko, Isamu

PA Asahi Glass Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 3 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02311438	A2	19901227	JP 1989-128681	19890524
	JP 2701454	B2	19980121		
PRAI	JP 1989-128681		19890524		

OS MARPAT 114:206552

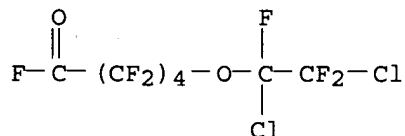
IT 133587-57-2

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(thermal decompn. of, dichlorotrifluoroethyl perfluorobutenyl ether from)

RN 133587-57-2 CAPLUS

CN Pentanoyl fluoride, 5-(1,2-dichloro-1,2,2-trifluoroethoxy)-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro- (9CI) (CA INDEX NAME)



10/084,506

ANSWER 1 OF 5 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

FAMILY 1

AN 1991:206552 CAPLUS

DN 114:206552

TI Preparation of perhalo(ethyl 3-butenyl ethers) as intermediates for perfluoro(vinyl 3-butenyl ether)

IN Oharu, Kazuya; Kaneko, Isamu

PA Asahi Glass Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 3 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C07C043-17

ICS C07C041-22; C07C041-24

CC 23-3 (Aliphatic Compounds)

Section cross-reference(s): 35

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02311438	A2	19901227	JP 1989-128681	19890524 <--
	JP 2701454	B2	19980121		
PRAI	JP 1989-128681		19890524		

OS MARPAT 114:206552

AB CF₂XCFYOCF₂CF₂CF:CF₂ (I; X, Y = halo other than F), a process for the prepn. of I by thermal decompn. of CF₂XCFYO(CF₂)₄COZ (II; Z = F, OM; M = K, Na), and a process for the prepn. of CF₂:CFOCF₂CF₂CF:CF₂ (III), useful as a monomer, by treatment of I with dehalogenating agents, e.g. Zn, are claimed. II (Z = ONa) was heated at 260.degree. under a decreased pressure for 8 h to give 95% I (~~X=Y=Cl~~), which was gradually added dropwise to Zn in 1,4-dioxane at 90.degree. and the reaction mixt. was further refluxed for 6 h to give 62% III.

ST fluorodichloroethyl perfluorobutenyl ether dechlorination; fluorovinyl fluorobutenyl ether prepn monomer; fluorodichloroethoxypentanoyl fluoride thermal decompn; fluorodichloroethoxypentanoate salt thermal decompn

IT Monomers

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(fluoro, perfluoro(vinyl butenyl ether))

IT 133587-59-4P

RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
(prepn. and dechlorination of, vinyl ether from)

IT 69818-05-9P

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
(prepn. of, as monomer)

IT 133587-57-2 133587-58-3 133601-00-0

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(thermal decompn. of, dichlorotrifluoroethyl perfluorobutenyl ether from)

L3 ANSWER 2 OF 5 DPCI (C) 2003 THOMSON DERWENT

FAMILY 1

AN 1991-053484 [08] DPCI

DNC C1991-022640

TI 1,2-di halo-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-deca fluoro-3-oxa-6-heptene prepn. - using precursors with monomers having two double bonds of different reactivity.

DC A41 E16

PA (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD

CYC 1

PI	JP 02311438	A	19901227 (199108)*	3p	<--
	JP 2701454	B2	19980121 (199808)	3p	C07C043-17

ADT JP 02311438 A JP 1989-128681 19890524; JP 2701454 B2 JP 1989-128681 19890524

FDT JP 2701454 B2 Previous Publ. JP 02311438

PRAI JP 1989-128681 19890524

10/084,506

IC C07C041-22; C07C043-17
ICM C07C043-17
ICS C07C041-18; C07C041-22; C07C041-24
FS CPI

CTCS CITATION COUNTERS

PNC.DI 0 Cited Patents Count (by inventor)
PNC.DX 0 Cited Patents Count (by examiner)
IAC.DI 0 Cited Issuing Authority Count (by inventor)
IAC.DX 0 Cited Issuing Authority Count (by examiner)

PNC.GI 0 Citing Patents Count (by inventor)
PNC.GX 1 Citing Patents Count (by examiner)
IAC.GI 0 Citing Issuing Authority Count (by inventor)
IAC.GX 1 Citing Issuing Authority Count (by examiner)

CRC.I 0 Cited Literature References Count (by inventor)
CRC.X 0 Cited Literature References Count (by examiner)

CGP CITING PATENTS UPG: 19961219

Cited by Examiner

CITED PATENT	CAT	CITING PATENT	ACCNO
JP 2311438	A	US 5557010	A 1996-433040/43
		PA: (DOWC) DOW CHEM CO	
		IN: DARST, K P; EZZELL, B R; ISHIBE, N	

L3 ANSWER 3 OF 5 INPADOC COPYRIGHT 2003 EPO DUPLICATE 1

LEVEL 2

AN 61186805 INPADOC EW 199811 UW 199811
DT Patent
PIT JPB2 PUBLISHED REGISTERED PATENT SPECIFICATION
PI JP 2701454B B2 19980121
AI JP 1989-128681 A 19890524
PRAI JP 1989-128681 A 19890524
ICM (6) C07C043-17
ICS (6) C07C041-18; (6) C07C041-24

L3 ANSWER 4 OF 5 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO 1

AN 1990-311438 JAPIO
TI NOVEL FLUORINE-CONTAINING COMPOUND, ITS PRODUCTION AND USE
IN OHARU KAZUYA; KANEKO ISAMU
PA ASAHI GLASS CO LTD
PI JP 02311438 A 19901227 Heisei
AI JP 1989-128681 (JP01128681 Heisei) 19890524
PRAI JP 1989-128681 19890524
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1990
IC ICM C07C043-17
ICS C07C041-22; C07C041-24
AB NEW MATERIAL: A compound of formula 1 (X and Y are each halogen except F).
EXAMPLE: 1,2 dichloro-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-decafluoro-3-oxa-heptene.
USE: Useful as a precursor of a monomer having two kinds of double bond
differing in reactivity from each other.
PREPARATION: The objective compound of the formula I can be obtained by
thermal decomposition of a compound of formula II (Z is F or OM; M is K or
Na). Specifically, perfluoroglutaryl fluoride is reacted with

hexafluoropropylene oxide followed by vapor pyrolysis to make a partial thermal decomposition to form a compound of formula III. The double bond in this compound is then protected with a halogen followed by further thermal decomposition, thus obtaining the objective compound of the formula I.

COPYRIGHT: (C) 1990, JPO&Japio

L3 ANSWER 5 OF 5 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT FAMILY 1
 AN 1991-053484 [08] WPIDS
 DNC C1991-022640
 TI 1,2-di halo-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-deca fluoro-3-oxa-6-heptene prepn. - using precursors with monomers having two double bonds of different reactivity.
 DC A41 E16
 PA (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD
 CYC 1
 PI JP 02311438 A 19901227 (199108)* 3p <--
 JP 2701454 B2 19980121 (199808) 3p C07C043-17
 ADT JP 02311438 A JP 1989-128681 19890524; JP 2701454 B2 JP 1989-128681 19890524
 FDT JP 2701454 B2 Previous Publ. JP 02311438
 PRAI JP 1989-128681 19890524
 IC C07C041-22; C07C043-17
 ICM C07C043-17
 ICS C07C041-18; C07C041-22; C07C041-24
 AB JP 02311438 A UPAB: 19930928
 Fluorine cpds. of formula (I), their prepn. and cpd. (II) prepn. using (I) are new.

$$\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2 \quad (\text{I})$$

$$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2 \quad (\text{II})$$

$$\text{X, Y} = \text{Cl, Br, I.}$$
 USE/ADVANTAGE - (I) are useful as precursors for (II), monomer having two double bonds of mutually different reactivities. (II) can be produced from (I) in high purities without formation of isomer of formula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$
 (I) are prepd. by thermally decomposing cpds. of $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{Z}$
 $(\text{Z}=\text{F, OM}(\text{M}=\text{K, Na}))$
 When $\text{Z} = \text{F}$, decomposition is performed at 400-550 deg.C in gaseous phase. When $\text{Z} = \text{OM}$, reaction temp. is 150-300, (200-280) deg.C. Raw materials are obtd. from perfluoroglutaryl fluoride. (II) is prepd. by reacting (I) with dehalogenating agents such as zinc in polar solvent e.g. diglyme, 1,4-dioxane, methanol, etc. Use amt. molar ratio of dehalogenating agent is 2-6, (3-4) -fold to (I). Reaction temp. is 20-150 (30-100) deg.C.
 0/0
 FS CPI
 FA AB; DCN
 MC CPI: A01-C; A01-D11; A01-D12; E10-H01C

=>

⑫ 公開特許公報(A) 平2-311438

⑤ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月27日

C 07 C 43/17
41/22
41/24

7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全3頁)

⑭ 発明の名称 新規含フッ素化合物、その製造方法及び用途

⑯ 特 願 平1-128681

⑰ 出 願 平1(1989)5月24日

⑱ 発 明 者 大 春 一 也 神奈川県横浜市旭区柏町1-1-403
 ⑱ 発 明 者 金 子 勇 神奈川県大和市林間2-15-10
 ⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

新規含フッ素化合物、その製造方法及び用途

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

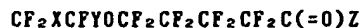


(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)

で表される新規含フッ素化合物

2. X, Yがともに塩素原子である請求項1の新規含フッ素化合物

3. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。ZはFまたはOMであり、MはK, Naから選ばれる。)

を熱分解することとを特徴とする



(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)

で表される新規含フッ素化合物の製造方法

4. X, Yがともに塩素原子である請求項3の製造方法

5. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)

と亜鉛等の脱ハロゲン化剤とを反応させて脱ハロゲン化させることを特徴とする

$CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製造方法

6. X, Yがともに塩素原子である請求項5の $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製造方法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規含フッ素化合物、その製造方法及びそれを用いた $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

本発明の $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (1,2-ジクロロ-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-デカフルオロ-3-オキサ-6-ヘプテン) は、文献未載の新規化合物であり、二種類の反応性の異なる二重結合を有する化合物 ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, 1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-デカフルオロ-3-オキサ-1,6-ヘプタジエン) の前駆体となり得る。

[発明の解決しようとする問題点]

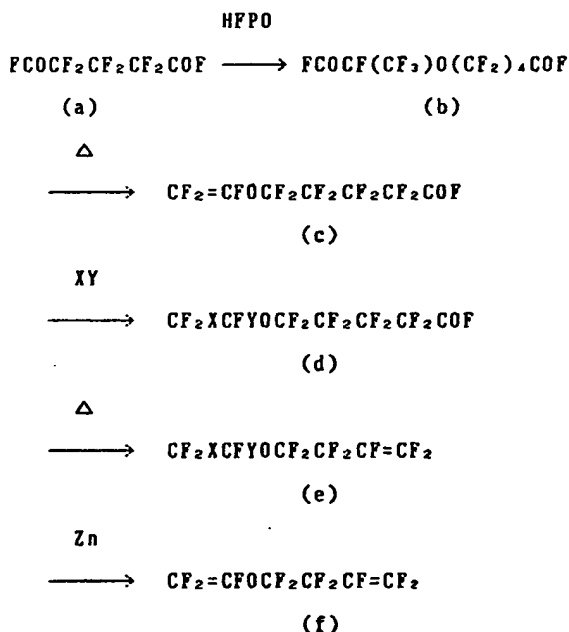
従来知られていた $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ の合成方法は、文献記載の (J. Org. Chem., 34, 1841 (1969)) ジカルボン酸のジカリウム塩の熱分解によるものであった。しかしこの方法では、蒸留等により分離不可能な異性体 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を副生成物として生ずるために高純度のものは得られなかった。

[問題点を解決するための手段]

かくして本発明は、第一に、一般式 CF_2XCFYO $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。) で表される新規含フッ素化合物を提供するもの

であり、第二に、一般式 CF_2XCFYO $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。) を熱分解することとを特徴とする CF_2XCFYO $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。) で表される新規含フッ素化合物の製造方法を新規に提供するものであり、第三に、一般式 CF_2XCFYO $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。) と亜鉛等の脱ハロゲン化剤とを反応させて脱ハロゲン化させることを特徴とする $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ の製造方法を新規に提供するのである。

本発明の新規含フッ素化合物は例えば次のように合成することが出来る。



$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (d)
 Δ
 \longrightarrow CF_2XCFYO $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (e)
 Zn
 \longrightarrow $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (f)

即ち、パーフルオログタリルフロリド(a)をヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPO)と1モルのみ反応させた後、気相熱分解を行い部分的に熱分解させた(c)を得、二重結合をハロ

ゲンで保護した後さらに熱分解を行うことによって新規含フッ素化合物(e)を得ることが出来る。また、この化合物を亜鉛等の脱ハロゲン化剤と反応させることにより含フッ素モノマーを得ることが出来る。

(b)の合成方法は、文献記載の通り(J. Org. Chem., 34, 1841(1969)) パーフルオログタリルフロリド(a)を金属フッ化物の作用のもと極性溶媒中ヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPA)とを1モルだけ反応させることにより得ることが出来る。この時の極性溶媒としては、例えばアセトニトリル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等が挙げられる。反応温度は50〜-30℃、好ましくは、20〜-20℃である。

(b)を250〜400℃、好ましくは280〜350℃の温度範囲で気相熱分解することにより(c)を得ることが出来る。ここで、反応温度が低い場合には変換率が低くなり、また高い場合には分解生成物量が多くなる。

(c)を溶媒中または無溶媒中、0~100℃でハロゲンと反応させることにより(d)を定量的に得ることができる。

本発明の新規含フッ素化合物(e)は、(d)の気相熱分解、もしくは(d)と水酸化アルカリとを反応させて得られるカルボン酸アルカリ塩の熱分解により得ることが出来る。気相熱分解における反応温度は、400~550℃であり、またカルボン酸アルカリ塩の熱分解における反応温度は150~300℃、好ましくは200~280℃である。

更に、(e)は極性溶媒中、亜鉛等の脱ハロゲン化剤を用いて脱ハロゲン化反応をさせることにより、含フッ素モノマー(f)を得ることが出来る。この反応における溶媒は、例えばジグライム、1,4-ジオキサン、メタノール等が好ましく使用される。また、脱ハロゲン化剤としては、亜鉛の他にナトリウム、マグネシウム、スズ、銅、鉄、水銀等が挙げられるが、反応速度及び価格の点から亜鉛が好ましく使用される。また、脱ハロゲン化剤のモル比は、(e)の2~6倍、

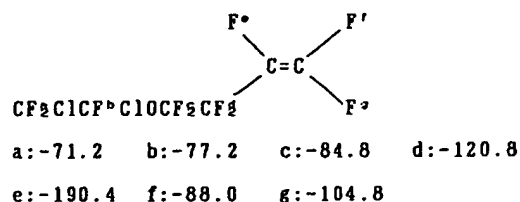
好ましくは3~4倍である。さらに反応温度は20~150℃、好ましくは30~100℃である。

[実施例]

実施例1.

十分に乾燥させた $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ 435g (1.00mol)を1000mlのフラスコに入れ減圧下 260℃で8時間熱分解を行い、-78℃のトラップに反応生成物を凝縮させる。蒸留により純粋な $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を332g (95%収率)得た。

b.p. 124℃, ^{19}F -NMR (δ ppm, CFCl_3 基準, CDCl_3 中)



カップリング定数(Hz)

$J_{\text{F}^*\text{F}'}=39$ $J_{\text{F}^*\text{F}''}=118$ $J_{\text{F}'\text{F}''}=51$

元素分析測定結果; F: 54.60%, C: 20.60%
(計算値; F: 54.44%, C: 20.65%)

実施例2.

攪拌機、還流コンデンサー、滴下ロートを備えた2000mlの四ツ口フラスコに亜鉛460g (7.03 mol)、1,4-ジオキサン900mlを入れ、90℃にする。そこへ $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 628g (1.80 mol)をゆっくり滴下する。滴下終了後6時間還流熱成する。蒸留により生成物を抜き出した後、精留により純粋な $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を311g (62%収率)得た。

[発明の効果]

本発明の新規含フッ素化合物は、反応性の異なる二種類の二重結合を有するモノマーの有効な前駆体となり得るという効果を有する。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫